



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 29 374 A 1

51 Int. Cl.7:
B 05 D 7/02
C 09 D 5/24

21 Aktenzeichen: 101 29 374.7
22 Anmeldetag: 20. 6. 2001
43 Offenlegungstag: 2. 1. 2003

DE 101 29 374 A 1

71 Anmelder:
Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Hasskerl, Thomas, Dr., 61476 Kronberg, DE;
Servaty, Sabine, Dr., 54534 Großlittgen, DE; Neeb,
Rolf, 64319 Pfungstadt, DE; Seyoum, Ghirmay,
63225 Langen, DE; Katusic, Stipan, 65779 Kelkheim,
DE; Miess, Horst, 63796 Kahl, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung und Formkörper mit entsprechender Beschichtung

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus a) einem Bindemittel, b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel, c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven und d) 10 bis 300 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 130 nm in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65% der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt. Die Erfindung betrifft weiterhin die erfindungsgemäß herstellbaren Formkörper.

DE 101 29 374 A 1

DE 101 29 374 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung sowie die beschichteten Formkörper.

Stand der Technik

- 10 [0002] EP 0 514 557 B1 beschreibt eine Beschichtungslösung zur Bildung einer durchsichtigen, leitfähigen Beschichtung, bestehend aus pulverförmigen leitfähigen Partikeln z. B. auf Metalloxid-Basis z. B. Zinn-Oxid in einer Matrix aus einem thermisch härtbaren Silicapolymer-Lacksystem. Beschichtete Substrate z. B. Keramikoberflächen, können Lack-
- 15 Aggregaten vorliegen. Silicapolymer-Lacksysteme sind zur Beschichtung von vielen Kunststoff-Substraten weitgehend ungeeignet, da sie bei sehr hohen Temperaturen gehärtet werden müssen, in der Regel sehr spröde und schlecht haftend sind.
- [0003] EP-A 0 911 859 beschreibt transparente, elektrisch-leitfähige Strukturen aus einem transparenten Substrat, einer transparenten, elektrisch-leitfähigen Beschichtung und einer weiteren transparenten Beschichtung.
- 20 [0004] Als elektrisch-leitfähige Partikel werden mit Gold oder Platin beschichtete Silberkörnern mit einer Größe von 1 bis 100 nm in einer Bindemittelmatrix verwendet. In Vergleichsbeispielen werden unter anderem auch Partikel aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) im thermisch härtbaren Siloxanlacksystem eingesetzt.

Aufgabe und Lösung

- 25 [0005] Elektrisch-leitfähige Metall-Oxid Pulver, wie z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), können in Pulverform in Lacksystemen verwendet werden, die zur Herstellung elektrisch-leitfähiger Beschichtungen auf Formkörpern aller Art eingesetzt werden können. Ein kommerzieller Nachteil besteht im hohen Preis der elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulver, so daß derartige Beschichtungen nur bei sehr hochpreisigen Produkten angeboten werden können. Der hohe Preis z. B.
- 30 von Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Pulvern, resultiert unter anderem aus dem aufwendigen Herstellungsverfahren nach dem Sol-Gel-Prinzip, das sehr viele aufwendige Arbeitsschritte umfaßt.
- [0006] Es wurde als Aufgabe gesehen, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung bereitzustellen, bei dem bereits mit vergleichsweise reduzierten Mengen gute Leitfähigkeiten erreicht werden.
- 35 [0007] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus
- a) einem Bindemittel
 - b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel
 - 40 c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven
 - d) 10 bis 300 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm

- in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65% der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.

- [0008] Die Erfindung betrifft weiterhin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Formkörper mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung.
- 50 [0009] Durch die Anreicherung der elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, erreicht man eine besonders gute Leitfähigkeit mit bereits geringem Materialeinsatz. Die Anreicherung der Teilchen an der Oberfläche hat insbesondere den Vorteil, daß die Metall-Oxid Pulver-Teilchen besser dem Ableiten von elektrischer Ladung zugänglich sind, als wenn sie gleichmäßig innerhalb der Lackschicht verteilt wären.
- 55 [0010] Dies ist einerseits wegen der reduzierten Herstellungskosten und insbesondere auch bei transparenten Beschichtungen auf transparenten Substraten von Vorteil, da die Reduktion der Lichtdurchlässigkeit durch die Beschichtung geringer gehalten werden kann.

Ausführung der Erfindung

- 60 [0011] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus
- a) einem Bindemittel
 - 65 b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel
 - c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven und
 - d) 10 bis 300, bevorzugt 50 bis 200 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm

in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65, bevorzugt 70 bis 100% der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.

Bindemittel a)

[0012] Das Bindemittel kann entweder ein physikalisch trocknendes oder thermisch oder chemisch härtpbares oder mittels Strahlen härtpbares, organisches oder gemischt organisch/anorganisches Bindemittel sein.

[0013] Ein organisches Bindemittel besteht aus organischen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren. Beispiele sind: Poly(meth)acrylate, vinyllische (Co)polymere, Epoxidharze, Polyurethane oder Alkydharze

[0014] Ein gemischt organisch/anorganisches Bindemittel kann z. B. sein: Polysiloxane, Silan-Cokondensate, Silikone oder Blockcopolymere der vorstehenden Verbindungen mit organischen Polymeren.

Lösungsmittel b)

[0015] Im Lacksystem gegebenenfalls enthaltene Lösungsmittel können Alkohole, Etheralkohole oder Esteralkohole sein. Diese können auch untereinander oder gegebenenfalls mit weiteren Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Estern gemischt werden

Additive c)

[0016] Im Lacksystem gegebenenfalls enthaltene gebräuchliche Additive c) können z. B. Verlaufshilfsmittel, Benetzungsmittel, Dispergieradditive, Antioxidantien oder UV-Absorber sein.

Lacksysteme aus a), b) und c)

[0017] Ein geeigneter physikalisch trocknender Lack enthält z. B. 30 Gew.-% Polymer, z. B. Polymethylmethacrylat-(Co)polymer und 70 Gew.-% Lösungsmittel, z. B. Methoxypropanol. Nach Auftrag in dünner Schicht härtet der Lack durch die Verdunstung des Lösungsmittels selbständig aus.

[0018] Ein geeigneter thermisch härtpbarer Lack kann z. B. ein Polysiloxanlack sein, der durch partielle Hydrolyse und Kondensation von Alkylalkoxysilanen erhalten werden kann. Die Aushärtung erfolgt nach dem Verdunsten gegebenenfalls verwendeter Lösungsmittel durch mehrstündiges Erhitzen auf z. B. 60 bis 120 °C.

[0019] Ein geeignetes chemisch härtpbares Lacksystem kann z. B. aus einem Gemisch von Polyisocyanaten und Polyolen bestehen. Nach dem Zusammenbringen der reaktiven Komponenten härtet das Lacksystem selbständig innerhalb eines Zeitraums von wenigen Minuten bis Stunden aus.

[0020] Ein geeignetes mittels Strahlen härtpbares Lacksystem besteht z. B. aus einem Gemisch von gegebenenfalls mehrfach ungesättigten radikalisch polymerisierbarer vinyllisch ungesättigter Verbindungen, z. B. (Meth)acrylatverbindungen. Die Härtung erfolgt nach Einwirkung energiereicher Strahlung, z. B. UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen, gegebenenfalls nach Zusatz eines durch die Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinitiators. Beispiele sind Kratzfestlacke, wie sie in der DE-A 195 07 174 beschrieben sind.

[0021] Die Bestandteile a), b), und c) können dabei ein Lacksystem auf Basis von Poly(meth)acrylaten, Polysiloxanen, Polyurethanen, Epoxidharzen oder radikalisch polymerisierbaren, gegebenenfalls multifunktionellen, vinyllischen Monomeren darstellen.

[0022] Besonders bevorzugt ist ein Lacksystem, welches ein Bindemittel enthält, das im ausgehärteten Zustand einen Gehalt an funktionellen polaren Gruppen von mindestens 5, bevorzugt 10 bis 25 mol-% bezogen auf das Bindemittel aufweist.

[0023] Eine geeignete Beschichtungszusammensetzung kann bestehen aus

a) 70–95 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines Gemisches aus Polyalkylenoxid-di(meth)acrylaten der Formel (I)



mit $n = 5-30$

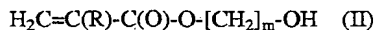
und $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3

wobei

a1) 50–90 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 300–700 und

a2) 50–10 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 900–1300 gebildet werden

b) 1–15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats der Formel



mit $m = 2-6$

und R = H oder CH₃

c) 0–5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines Alkanpolyol-poly(meth)acrylats als Vernetzer

d) 0,1–10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines UV-Polymerisationsinitiators sowie

e) gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven für UV-härtbare Beschichtungen, wie UV-Absorbern und/oder Additiven für Verlauf und Rheologie

f) 0–300 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines leicht durch Verdunstung entfernbaren Lösungsmittels und/oder 0–30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines monofunktionellen Reaktivverdünners.

[0024] Das beschriebene Lacksystem ist Gegenstand der DE-A 100 02 059 der Röhm GmbH & Co. KG vom 18.01.2000.

[0025] Derartige Lacksysteme können durch ihren vergleichsweise erhöhten Gehalt an funktionellen polaren Gruppen Wasser aufnehmen und werden z. B. als Beschichtungen für Motoradhelmsvisiere eingesetzt, um ein Beschlagen der Visierscheibe von innen zu verhindern. In Kombination mit dem elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulver führt die Wasseraufnahme, die praktisch immer aus der Umgebung stattfindet, zu einer nochmals verbesserten elektrischen Leitfähigkeit der Beschichtung.

Elektrisch-leitfähige Metall-Oxid Pulver d)

[0026] Geeignete elektrisch-leitfähige Metall-Oxid Pulver d) haben eine Primärteilchengröße im Bereich von 1–80 nm. Die Metall-Oxid Pulver d) können im undispergierten Zustand auch als Agglomerate von Primärteilchen vorliegen und hierbei eine Teilchengröße von bis zu 2000 oder bis zu 1000 nm aufweisen.

[0027] Die mittlere Teilchengröße der Metall-Oxid Pulver-Teilchen kann mit Hilfe des Transmissions-Elektronenmikroskops ermittelt werden und liegt bei den Primärteilchen im allgemeinen im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt von 10 bis 40 und besonders bevorzugt von 15 bis 35 nm. Weitere geeignete Bestimmungsmethoden für die mittlere Teilchengröße sind die Brunauer-Emmett-Teller-Adsorptionsehtode (BET) oder die Röntgen-Diffraktometrie (XRD).

[0028] Geeignete Metall-Oxid Pulver sind z. B. Antimon-Zinn-Oxid- oder Indium-Zinn-Oxid-Pulver (ITO), die eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Geeignet sind auch dotierte Varianten der genannten Metall-Oxid-Pulver. Entsprechende Produkte werden nach dem Sol-Gel-Verfahren in hoher Reinheit erhalten und sind von verschiedenen Herstellern kommerziell erhältlich. Die mittleren Primärteilchengrößen liegen im Bereich von 5 bis 50 nm. Die Produkte sind nahezu frei von aus Einzelteilchen zusammengesetzten Agglomeraten. Besonders bevorzugt wird ein Indium-Zinn-Oxid Pulver verwendet, welches einen Anteil von agglomerierten Partikeln mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm von 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 60 Vol.-% aufweist. Der Vol.-%-Anteil kann mit Hilfe eines Partikel-Analysatorgerätes (z. B. Laser Particle Analyzer der Fa. Coulter oder BI-90 Particle Sizer der Fa. Brookhaven) bestimmt werden, indem mittels dynamischer Lichtstreuung ein volumengemittelter oder ein intensitätsgemittelter Durchmesser bestimmt wird.

[0029] Ein geeignetes Indium-Zinn-Oxid Pulver kann mittels des Aerosil-Herstellungsverfahrens erhalten werden, indem man die entsprechenden Metallchlorid-Verbindungen in einer heißen Flamme in die Metall-Oxide überführt.

[0030] Bei der Einarbeitung des Indium-Zinn-Oxid Pulvers in das Lacksystem können die agglomerierten Partikel teilweise wieder in Einzelteilchen (Primärteilchen) aufgehen. Der Anteil der agglomerierten Partikel mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm soll bevorzugt nicht unter 5, bevorzugt nicht unter 8% fallen. Günstig ist ein Anteil von agglomerierten Partikeln von 10 bis 25% im Lacksystem.

[0031] Der Vorteil besteht darin, daß die agglomerierten Partikel besser als Einzelpartikel sedimentieren. Dabei fördern sie offenbar auch die Anreicherung der Einzelpartikel, so daß sich die Teilchen insgesamt in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, besser anreichern. Elektronenmikroskopisch ist sichtbar, dass die Primärteilchen mit den agglomerierten Teilchen Brücken bilden. Man kann daher annehmen, dass die gleichzeitige Anwesenheit von Primärteilchen und agglomerierten Teilchen insgesamt zu einer weiteren Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führt.

Herstellung von Indium-Zinn-Oxid Pulver nach dem Aerosilverfahren

[0032] Die Herstellung von Indium-Zinn-Oxid Pulver nach dem Aerosilverfahren ist Gegenstand einer Patentanmeldung der Degussa AG (Standort Hanau-Wolfgang, Deutschland).

[0033] Die genannte Patentanmeldung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung der Indium-Zinn-Oxide, wobei man eine Lösung eines Indiumsalzes mit einer Lösung eines Zinnsalzes vermischt, gegebenenfalls eine Lösung eines Salzes mindestens einer Dotierungskomponente hinzufügt, dieses Lösungsgemisch zerstäubt, das zerstäubte Lösungsgemisch pyrolysiert und das erhaltene Produkt von den Abgasen abtrennt.

[0034] Als Salze können anorganische Verbindungen wie z. B. Chloride, Nitrate und metallorganische Precursoren wie z. B. Acetate, Alkoholate eingesetzt werden.

[0035] Die Mischung kann zusätzlich eine Dispersion einer pyrogen hergestellten Kieselsäure, die gegebenenfalls hydrophobiert sein kann, oder ein Kieselöl enthalten. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Kieselsäure als Kristallisationskern fungiert und somit die maximale Teilchengröße der Kieselsäure durch die maximale Teilchengröße des Endproduktes vorgegeben ist.

[0036] Die Lösung kann gegebenenfalls Wasser, wasserlösliche, organische Lösungsmittel wie Alkohole zum Beispiel Ethanol, Propanol und/oder Aceton enthalten.

[0037] Die Zerstäubung der Lösung kann mittels Ultraschallvernebler, Ultraschallzerstäuber, Zweistoffdüse oder Dreistoffdüse erfolgen. Bei der Verwendung des Ultraschallverneblers oder Ultraschallzerstäubers kann das erhaltene Aero-

DE 101 29 374 A 1

sol mit dem Trägergas und/oder N₂/O₂ Luft das der Flamme zugeführt wird, vermischt werden.

[0038] Bei der Verwendung der Zweistoff- oder Dreistoffdüse kann das Aerosol direkt in die Flamme eingesprüht werden.

[0039] Auch mit Wasser nichtmischbare organische Lösungsmittel, wie Ether, können eingesetzt werden.

[0040] Die Abtrennung kann mittels Filter oder Zyklon erfolgen.

[0041] Die Pyrolyse kann in einer Flamme, erzeugt durch Verbrennen von Wasserstoff/Luft und Sauerstoff, erfolgen. Anstelle von Wasserstoff kann Methan, Butan und Propan eingesetzt werden.

[0042] Die Pyrolyse kann weiterhin mittels eines von außen beheizten Ofen erfolgen. Ebenso kann ein Fließbett-Reaktor, ein Drehrohr oder ein Pulsationsreaktor verwendet werden.

[0043] Das erfindungsgemäße Indium-Zinn-Oxid kann mit den folgenden Stoffen in Form der Oxide und/oder der elementaren Metalle dotiert sein:

| | | |
|------------|------------|----|
| Aluminium, | Yttrium, | |
| Magnesium, | Wolfram, | |
| Silizium, | Vanadium, | 15 |
| Gold, | Mangan, | |
| Kobalt, | Eisen, | |
| Kupfer, | Silber, | |
| Palladium, | Ruthenium, | |
| Nickel, | Rhodium, | 20 |
| Cadmium, | Platin, | |
| Antimon, | Osmium, | |
| Cer, | Iridium, | |
| Zirkon | Calcium | |
| Titan | Zink | 25 |

wobei als Ausgangsstoff die entsprechenden Salze eingesetzt werden können.

[0044] Das erhaltene Indium-Zinn-Oxid kann z. B. die folgenden physikalisch chemischen Parameter besitzen:

| | | |
|--|---|----|
| Mittlere Primärteilchengröße (TEM) | 1 bis 200, bevorzugt 5 bis 50 nm | |
| BET-Oberfläche (DIN 66131) | 0,1 bis 300 m ² /g | |
| Struktur (XRD) | kubisches Indiumoxid, tetragonales Zinnoxid | |
| Mesoporen nach BJH-Verfahren (DIN 66134) | 0,03 ml bis 0,30 ml/g | |
| Makroporen (DIN 66133) | 1,5 bis 5,0 ml/g | 35 |
| Schüddichte (DIN-ISO 787/11) | 50 bis 2000 g/l | |

Formkörper

[0045] Geeignete beschichtbare Formkörper bestehen aus Kunststoff, bevorzugt aus einem thermoplastischen oder thermisch verformbaren Kunststoff.

[0046] Geeignete thermoplastische Kunststoffe sind z. B. Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyamide, Polystyrole, Polymethacrylate, Polycarbonate, schlagzäh modifiziertes Polymethylmethacrylat oder sonstige Mischungen (Blend) aus zwei oder mehreren thermoplastischen Kunststoffen.

[0047] Bevorzugt sind die transparenten Kunststoffe. Besonders bevorzugt als beschichtbares Substrat ist ein Formkörper aus extrudiertem oder gegossenem Polymethacrylat-Kunststoff wegen der hohen Transparenz dieses Kunststoff-Typs. Polymethylmethacrylat besteht aus mindestens 80, bevorzugt 85 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten, Gegebenenfalls können weitere radikalisch polymerisierbare Comonomere wie C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylate enthalten sein. Geeignete Comonomere sind z. B. Ester der Methacrylsäure (z. B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat), Ester der Acrylsäure (z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat) oder Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise α -Methylstyrol oder p-Methylstyrol.

[0048] Gegossenes Polymethylmethacrylat ist sehr hochmolekular und deshalb nicht mehr thermoplastisch verarbeitbar. Es ist jedoch thermisch verformbar (thermoelastisch).

[0049] Die zu beschichtenden Formkörper können eine beliebige Form aufweisen. Bevorzugt sind jedoch flächige Formkörper, da sich diese besonders einfach und effektiv einseitig beschichten lassen. Flächige Formkörper sind z. B. massive Platten oder Hohlkammerplatten wie Stegplatten bzw. Stegdoppelplatten oder Stegmehrfachplatten. Geeignet sind z. B. auch Wellplatten.

Herstellung eines Lacksystems aus den Komponenten a bis d

[0050] Sofern das Lacksystem ein Lösungsmittel enthält, löst man zunächst darin das Bindemittel, gegebenenfalls unter Rühren und/oder Erwärmen. Das Metall-Oxid-Pulver wird zugegeben und mit Hilfe von geeigneten Mischeinrichtungen dispergiert. Man kann dazu z. B. den Ansatz unter Zugabe von Glaskugeln für eine Zeit von 1 bis 100 Stunden auf einer Rollenbank bewegen oder geeignete hochtourige Rührereinrichtungen mit hoher Scherwirkung oder eine sogenannte Kugelmühle benutzen.

[0051] Bei Verwendung eines Indium-Zinn-Oxid Pulvers, welches einen Anteil von agglomerierten Partikeln mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm, von 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 60 Vol.-% aufweist, soll darauf geachtet werden, dass

DE 101 29 374 A 1

der Anteil der agglomerierten Partikel durch die Dispergierung nicht zu stark herabgesetzt wird. Man kann dies erreichen, indem man die Dispergierzeiten verkürzt, z. B. auf 2 bis 36 oder 5 bis 18 Stunden.

[0052] Bei der Einarbeitung des Indium-Zinn-Oxid Pulvers in das Lacksystem können die agglomerierten Partikel teilweise wieder in Einzelteilchen (Primärteilchen) aufgehen. Der Anteil der agglomerierten Partikel mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm soll bevorzugt nicht unter 5, bevorzugt nicht unter 8% fallen. Günstig ist ein Anteil von agglomerierten Partikeln von 10 bis 25% im Lacksystem.

[0053] Man kann auch einen lange dispergierten Ansatz mit stark herabgesetztem Anteil an agglomerierten Teilchen mit einem nur kurzzeitig dispergierten Ansatz mit entsprechend hohem Anteil an agglomerierten Teilchen mischen. Dies kann vorteilhaft sein, da die Reproduzierbarkeit im allgemeinen höher ist als bei einem einzelnen Ansatz mittlerer Dispergierzeit.

Beschichtung eines Formkörpers

[0054] Zur Beschichtung können bekannte Verfahren z. B. Rakeln, Walzen, Fluten oder Sprühen eingesetzt werden.

[0055] Das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, sieht vor, daß man den Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus den Komponenten a) bis d) in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65, bevorzugt 70 bis 100% der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.

[0056] Im einfachsten Fall beschichtet man den Formkörper, z. B. eine ebenen Platte aus Polymethylmethacrylat, flach liegend auf der oberen Seite und dreht die Platte anschließend um. Man lagert den Formkörper in diesem Zustand bis der Lack entweder von selbst aushärtet, für z. B. 10 bis 60 min oder 1 bis 4 Stunden, bevor man die Lackschicht aktiv thermisch oder durch Strahlung aushärtet.

[0057] Durch die Einwirkung der Schwerkraft reichern sich die im noch nicht ausgehärteten Zustand des Lacks zunächst noch gleichmäßig im Lacksystem verteilten Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht an, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist. Im ausgehärteten Zustand sind die Teilchen in der Lackschicht fixiert. Der Anreicherungs Vorgang ist in der Regel bereits nach 10 bis 30 min weitgehend abgeschlossen, so daß dieser Zeitrahmen in der Regel ausreichend ist.

[0058] Alternativ kann der Lackauftrag auch von der Unterseite her, z. B. durch Sprühauftrag, erfolgen, so daß ein Umdrehen des Formkörpers entfällt. Nach dem Aushärten der Lackschicht auf der einen Seite kann der Formkörper auf der anderen Seite beschichtet werden, wenn dies gewünscht ist.

[0059] Es ist auch möglich, daß man die Anreicherung der Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, nicht durch die Einwirkung der Schwerkraft erreicht, sondern mittels des Anlegens elektrischer oder magnetischer Felder. Man kann insbesondere kleinere Teile auch in einer Schleuder oder einer Zentrifuge der Zentrifugalkraft aussetzen. Man behandelt den beschichteten Formkörper in diesem Fall so, daß die gewünschte einseitige Anreicherung durch diese Kräfte erfolgt. Es ist auch denkbar, mehrere Methoden miteinander zu kombinieren, um eine schnellere Anreicherung der Metall-Oxid Pulver-Teilchen zu erreichen.

[0060] Die Anreicherung der Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist kann mit Hilfe des Transmissions-Elektronenmikroskops nachgewiesen werden.

Beschichtete Formkörper

[0061] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind entsprechende Formkörper mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung herstellbar. Bevorzugt beträgt der spezifische elektrische Widerstand an der beschichteten Oberfläche höchstens 10^9 , bevorzugt höchstens $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (Messung siehe z. B. DIN 53 482, DIN 53 486 oder VDE 0303 DIN IEC93).

[0062] Aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit eignen sich die erfindungsgemäßen Formkörper insbesondere für Verwendungen im Elektronikbereich oder allgemein in Reinräumen, in denen elektrische Aufladungen vermieden werden sollen, z. B. als antistatische Bodenbeläge, Wandteile, Scheiben oder Behältnisse.

BEISPIELE

Verwendete Lacktypen A bis E

- A) Physikalisch trocknender Lack
- B) thermisch härthbarer Siloxanlack
- C) strahlenhärthbarer Kratzfestlack
- D) strahlenhärthbarer kratzfester Antibeschlaglack
- E) Mischung aus 1 Teil A) und 3 Teilen C)

Beschreibung der Lacke, der Beschichtung und Härtung anhand von Beispielen

A) Lack auf Basis Poly(meth)acrylatcopolymer

Zusammensetzung des Bindemittels

[0063] 92% Ethylmethacrylat, 8% Hydroxypropylacrylat

DE 101 29 374 A 1

Herstellung der Beschichtung

- Bindemittel in Lösemittel lösen
- 40 bis 250 Teile Indiumzinnoxid oder anderes Metalloxid bezogen auf 100 Teile Bindemittel zugeben
- 5-17 h in einem Glasgefäß mit Glaskugeln mit 2-10 mm Durchmesser auf einer Rollenbank dispergieren

(bei größeren Ansätzen über 200 g mit einer Perlmühle dispergieren)

[0064] Man beschichtet ein Kunststoffsubstrat, z. B. eine Acrylglasplatte mit einer Spiralraket, sodass ein Nassfilm von 10-20 µm entsteht, dreht die Platte nach dem Beschichten um und legt sie auf einen Rahmen, sodass die beschichtete Fläche nicht aufliegt. Man lässt die Beschichtung 15 min bei Raumtemperatur trocknen und lässt über Nacht liegen oder härtet noch 30 min bei 80°C nach. Man erhält einen scheuerfesten leitfähigen Lack. 10

B) Polysiloxanlack

Herstellung des Lacks

[0065] Methyltrimethoxysilan wird mit Wasser, Essigsäure und weiteren Additiven hydrolysiert, kokondensiert und mit Lösemittel verdünnt, sodass man einen Siloxanlack mit 36,6% Hydrolysat, 13,5% Gehalt Wasser, 2,9% Toluol und 47% Ethanol erhält. Die dem Fachmann bekannte Herstellung von Siloxanlacken wird z. B. in EP 073 911 beschrieben. Die weitere Lackformulierung und die Beschichtung findet wie unter A) beschrieben statt. Man härtet 3 h bei 80°C aus. Man erhält einen kratzfesten leitfähigen Lack. 20

C) Strahlenhärtbarer Kratzfestlack

Herstellung des Lacks

[0066] 40 Teile Pentaerythrittri-/tetraacrylat und 60 Teile Hexandioldiacrylat werden mit Lösemittel, Photoinitiator und üblichen Additiven wie z. B. in DE 195 07 174 beschrieben, gemischt und wie unter A) beschrieben mit dem Metalloxid versetzt. Die weitere Lackformulierung und die Beschichtung findet wie unter A) beschrieben statt.

[0067] Man härtet photochemisch mit einer UV-Lampe (System Fusion F 450) 120 W/cm unter Stickstoffatmosphäre bei einem Vorschub von 1-6 m/min. Man erhält einen kratzfesten leitfähigen Lack. 30

D) Strahlenhärtbarer kratzfester Antibeschlaglack

Herstellung des Lacks

59,3 Teile Polyethylenglykol-400-diacrylat (n = 8-9)

25,8 Teile Polyethylenglykol-1000-diacrylat (n = 22)

12,9 Teile Hydroxyethylmethacrylat

0,2 Teile Byk 335

1,8 Teile Darocur 1116

werden gemischt, mit Lösemittel verdünnt und wie unter A) beschrieben mit dem Metalloxid versetzt. Die weitere Lackformulierung und die Beschichtung findet wie unter A) beschrieben statt. Man härtet photochemisch wie unter C) beschrieben. Man erhält einen kratzfesten leitfähigen Antibeschlaglack 40

[0068] Als Lösemittel können Alkohole und/oder Etheralkohole sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Ethanol, Isopropanol, Isopropylglykol, und Methoxypropanol. Als Fotoinitiatoren für die strahlenhärtbaren Lacke eignen sich außer Darocur 1116 z. B. Irgacure 184, Irgacure 819, Lucirin TPO und Lucirin TPO-L oder Mischungen derselben, wobei die letzteren drei besonders für stärker pigmentierte Systeme bevorzugt werden. 45

[0069] Der Lack hat bevorzugt einen Anteil an polaren Gruppen, wobei Hydroxylgruppen, wie sie z. B. in Pentaerythrittriacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropylacrylat und teilkondensierten Siloxanlacken vorkommen oder Polyglykolketten, wie z. B. in Polyethylenglykoldi(meth)acrylat sich als besonders wirksam herausgestellt haben. 50

E) Mischung aus 1 Teil A) und 3 Teilen C)

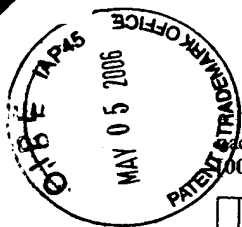
[0070] 25 Teile Lack A) und 75 Teile Lack C) werden gemischt und mit 40 bis 250 Gew.-Teilen Indium-Zinn-Oxid vermischt und wie für Lack A) beschrieben dispergiert. Die Beschichtung erfolgt ebenfalls wie für Lack A) beschrieben. Das Trocknen und Härtung erfolgt wie bei Lack C). Es wird jedoch zusätzlich für 30 min bei 80°C nachgehärtet. 55

Beschreibung der Anreicherung der Metall-Oxid-Teilchen

[0071] Während der Trocknung sedimentieren die Metall-Oxid-Teilchen zur Phasengrenze Luft/Lack und reichern sich in der nach unten gerichteten Hälfte der Lackschicht an. Wegen der Anreicherung der Partikel an der Phasengrenze Lack/Luft ist die Leitfähigkeit der Beschichtung besser als bei einer konventionell gelagerten Platte und die Trübung bei gegebener Leitfähigkeit geringer, da man mit weniger Metalloxidpartikeln als bei konventionellem Verfahren auskommt. 60

Bestimmung des spezifischen Oberflächenwiderstandes

[0072] Die Leitfähigkeit wird mit einem Oberflächenwiderstandsmessgerät nach DIN 53 482 bestimmt. Man findet je 65



DE 101 29 374 A 1

nach Metalloxydtyp und Gehalt Oberflächenwiderstände zwischen 10^5 bis 10^9 Ohm cm.
[0073] Die Ergebnisse werden in folgender Tabelle illustriert:

| Lacksystem | Oxid | Konzentration [%] | Primärteilchen- größe [nm] | Spez. Oberflächen- widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$] | Transparenz [%] |
|------------|--------|----------------------|-------------------------------|---|--------------------|
| 1 C | Sb/SnO | 50 | 20 – 100 ¹⁾ | $<10^7$ | 81,11 |
| 2 E | ITO | 30,3 | BET: 20 XRD: 22 | $<10^5$ | 89,28 |
| 3 D | ITO | 50,1 | BET: 17 XRD: 21 | $<10^6$ | 81,43 |
| 4 B | Sb/SnO | 58,3 | 20 – 100 ¹⁾ | $<10^8$ | 72,67 |
| 5 A | ITO | 34,5 | BET: 20 XRD: 22 | $<10^8$ | 86,59 |
| 6 A | ITO | 75 | BET: 14 XRD: 22 | $<10^4$ | 85,02 |
| 7 A | ITO | 66 | BET: 14 XRD: 22 | $<10^5$ | 85,84 |

*) lt. Herstellerangabe (Antimon-Zinnoxid T1 von Mitsubishi Metal Corporation)

Vergleichsversuche

[0074] Die Versuche 1 bis 7 wurden ohne ein Umdrehen der Acrylglasplatte wiederholt. Die gemessenen spezifischen Oberflächen-Widerstände lagen jeweils um mindestens eine (Versuch 1) bis drei Zehnerpotenzen (Versuche 5 bis 7) höher.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus
 - einem Bindemittel
 - gegebenenfalls einem Lösungsmittel
 - gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven10 bis 300 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, daß sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, daß sich mindestens 65% der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten läßt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel entweder ein physikalisch trocknendes oder thermisch oder chemisch härtpbares oder mittels Strahlen härtpbares, organisches oder gemischt organisch/anorganisches Bindemittel ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile a), b), und c) ein Lacksystem auf Basis von Poly(meth)acrylaten, Polysiloxanen, Polyurethanen, Epoxidharzen oder radikalisch polymerisierbaren, gegebenenfalls multifunktionellen, vinylischen Monomeren darstellen.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Lacksystem verwendet, welches ein Bindemittel enthält, das im ausgehärteten Zustand einen Gehalt an funktionellen polaren Gruppen von mindestens 5 mol-% bezogen auf das Bindemittel aufweist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metall-Oxid ein Antimon-Zinn-Oxid oder ein Indium-Zinn-Oxid Pulver (ITO) verwendet.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Indium-Zinn-Oxid Pulver verwendet, welches einen Anteil von agglomerierten Partikel mit einer Teilchengröße von 50 bis 120 nm von 10 bis 80 Vol.-% aufweist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem thermoplastischen oder thermisch verformbaren Kunststoff besteht.
- Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem Polymethacrylat-Kunststoff besteht.
- Formkörper, herstellbar nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
- Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er einen elektrischen Widerstand an der beschichteten Oberfläche von höchstens $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.
- Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 9 oder 10 als elektrisch-leitfähige (antistatische) Bodenbeläge, Wandteile, Scheiben oder Behälter, z. B. für Reinräume.